



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication : **0 599 703 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **93402807.7**

(51) Int. Cl.⁵ : **A61K 7/13**

(22) Date de dépôt : **19.11.93**

(30) Priorité : **20.11.92 FR 9213999**

(43) Date de publication de la demande :
01.06.94 Bulletin 94/22

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE

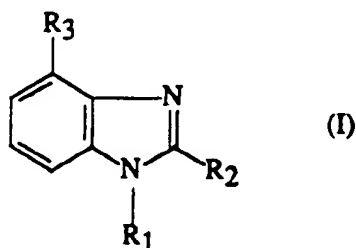
(71) Demandeur : **L'OREAL**
14, Rue Royale
F-75008 Paris (FR)

(72) Inventeur : **Audoussert, Marie-Pascale**
106 rue Baudin
F-92300 Levallois-Perret (FR)
Inventeur : **Cotteret, Jean**
15 Allée des Meuniers
F-78480 Vermeuil-sur-Seine (FR)

(74) Mandataire : **Casalonga, Axel**
BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE
Morassistrasse 8
D-80469 München (DE)

(54) Utilisation du 4-hydroxy- ou 4-aminobenzimidazole ou de leurs dérivés comme coupleurs dans des compositions tinctoriales d'oxydation, compositions et procédés de mise en oeuvre.

(57) L'invention est relative à l'utilisation du 4-hydroxy- ou 4-aminobenzimidazole ou de leurs dérivés, répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

R₁ et R₂ représentent hydrogène ou alkyle ; au moins un des substituants étant égal à hydrogène ;
R₃ désigne OH ou NH₂, à titre de coupleur pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, en présence d'une p-phénylènediamine, le rapport entre la p-phénylènediamine et le coupleur de formule (I) étant supérieur ou égal à 1,2.

EP 0 599 703 A1

La présente invention est relative à l'utilisation du 4-hydroxy- ou 4-aminobenzimidazole ou de leurs dérivés comme coupleurs, en présence de précurseurs de colorants d'oxydation de type paraphénylènediaminés dans des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, aux procédés de mise en oeuvre et aux compositions contenant le coupleur et au moins une p-phénylènediamine.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorants d'oxydation et en particulier des p-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols appelés généralement "bases d'oxydation".

On sait également que l'on peut obtenir une coloration ou faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs encore appelés modificateurs de coloration, choisis notamment parmi des métadiamines aromatiques, des métaaminophénols et des métadiphénols.

On a également déjà envisagé l'utilisation à titre de coupleur de dérivés du benzimidazole avec des précurseurs de colorants d'oxydation, le précurseur de colorant d'oxydation ou "base" et le coupleur étant utilisés dans un rapport base/coupleur égal ou inférieur à 1.

On recherche dans le domaine de la coloration des cheveux, des compositions permettant de conférer à ceux-ci une coloration et une résistance satisfaisantes à la lumière, aux lavages, aux intempéries et à la transpiration.

La résistance à la transpiration présente une importance toute particulière, dans la mesure où les nuances bleues et cendrées ont souvent tendance à rougir sous l'action de la transpiration.

La demanderesse a découvert, de façon surprenante, qu'en utilisant certains dérivés de benzimidazole avec des bases d'oxydation choisies parmi les p-phénylènediamines et dans un rapport base d'oxydation/benzimidazole égal ou supérieur à 1,2 et de préférence égal ou supérieur à 1,5, il était possible d'obtenir des colorations présentant une ténacité particulièrement remarquable à la transpiration, tout en conservant une bonne résistance à la lumière et au lavage.

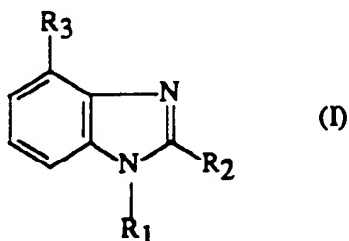
L'invention a donc pour objet l'utilisation du 4-hydroxy- ou du 4-aminobenzimidazole ou de leurs dérivés comme coupleurs dans des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques, contenant des p-phénylènediamines, dans des rapports p-phénylènediamine/coupleur particuliers.

Un autre objet de l'invention est constitué par les compositions contenant le 4-hydroxy- ou le 4-aminobenzimidazole ou leurs dérivés et une p-phénylènediamine dans ces rapports particuliers.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture mettant en oeuvre le 4-hydroxy- ou le 4-aminobenzimidazole ou leurs dérivés dans les proportions particulières, par rapport aux p-phénylènediamines.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

L'invention a donc pour objet l'utilisation d'un 4-hydroxy- ou d'un 4-aminobenzimidazole ou de leurs dérivés, répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

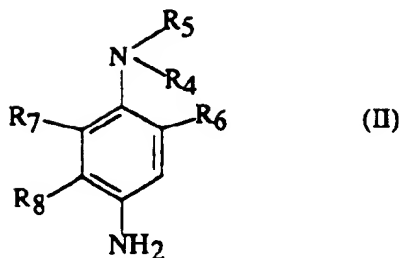
R_1 et R_2 représentent hydrogène ou alkyle, au moins un des substituants étant égal à hydrogène;

R_3 désigne OH ou NH_2 ,

à titre de coupleurs, pour la coloration des fibres kératiniques, en association avec une p-phénylènediamine, dans un rapport p-phénylènediamine/coupleur, égal ou supérieur à 1,2.

Le radical alkyle pour les composés de formule (I), désigne plus particulièrement alkyle inférieur ayant 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle.

Les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés répondant à la formule (II) ci-après :



dans laquelle :

R_6 , R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone; un radical carboxy; R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, carbamylalkyle, mésylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, sulfoalkyle, uréidoalkyle, carbamoylaminoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle, phényle; ces groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien R_4 et R_5 forment, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino, sous réserve que R_7 ou R_8 représente un atome d'hydrogène lorsque R_4 et R_5 ne représentent pas un atome d'hydrogène, ainsi que les sels de ces composés.

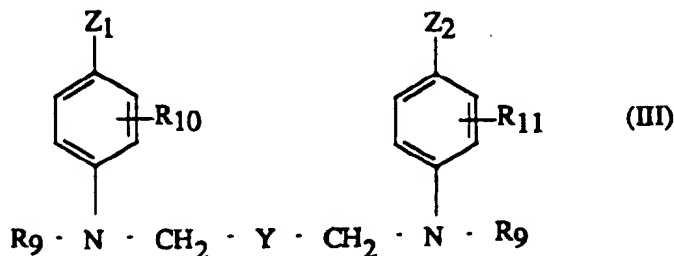
Parmi les composés de formule (II), on peut citer la p-phénylène diamine, la p-tolylènediamine, la méthoxyparaphénylènediamine, la chloroparaphénylènediamine, la 2,6-diméthylparaphénylènediamine, la 2,6-diéthylparaphénylènediamine, la 2,5-diméthylparaphénylène diamine, la 2-méthyl 5-méthoxyparaphénylènediamine, la 2,6-diméthyl 5-méthoxyparaphénylènediamine, la N,N-diméthylparaphénylènediamine, la N,N-diéthylparaphénylènediamine, la N,N-dipropylparaphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-diéthylaniline, la N,N-di-(β -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-di-(β -hydroxyéthyl)aniline, la 3-chloro 4-amino N,N-di-(β -hydroxyéthyl) aniline, la 4-amino N,N-(éthylcarbamylméthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N',N-(éthylcarbamylméthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -pipéridino éthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N-(β -méthoxyéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl) aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -mésylaminoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la N-[(4'-amino)phényl]morpholine, la N-[(4'-amino) phényl]pipéridine, la 2-hydroxyéthylparaphénylènediamine, la fluoroparaphénylènediamine, la carboxyparaphénylènediamine, la 2-isopropylparaphénylènediamine, la 2-n-propylparaphénylènediamine, l'hydroxy-2-n-propylparaphénylènediamine, la 2-hydroxyméthylparaphénylènediamine.

Ces p-phénylènediamines peuvent être introduites dans la composition tinctoriale, soit sous forme de base libre, soit sous forme de sels, tels que sous forme de chlorhydrate, de bromhydrate ou de sulfate.

Selon une réalisation préférée, on utilise le 4-hydroxybenzimidazole que l'on associe à la p-phénylènediamine ou à la p-tolylènediamine.

En plus du coupleur de formule (I) et des p-phénylènediamines, on peut utiliser conjointement d'autres précurseurs de colorants de type para et/ou ortho, choisis plus particulièrement parmi les bases dites "doubles" qui sont des bis-phénylalkylènediamines, les précurseurs hétérocycliques para comme la 2,5-diaminopyridine, la 2-hydroxy 5-aminopyridine, la tétraaminopyrimidine et les orthoaminophénols comme le 1-amino 2-hydroxybenzène, le 6-méthyl 1-hydroxy 2-aminobenzène, le 4-méthyl 1-amino 2-hydroxybenzène et les orthophénylènediamines.

Les bases dites doubles de la famille des bis-phénylalkylènediamines, répondent à la formule :



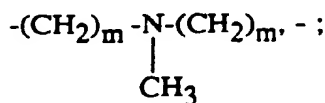
dans laquelle :

Z₁ et Z₂, identiques ou différents, r présentent des groupements hydroxyle ou NHR₁₂, où R₁₂ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur;

R₁₀ et R₁₁, identiques ou différents, représentent soit des atomes d'hydrogène, soit des atomes d'halogène, soit encore des groupements alkyle;

R₉ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, dont le reste amino peut être substitué;

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants : -(CH₂)_n-, (CH₂)_m-O-(CH₂)_m-,



-(CH₂)_m-CHOH-(CH₂)_m; n étant un nombre entier compris entre 0 et 8 et m un nombre entier compris entre 0 et 4, cette base pouvant se présenter sous forme de ses sels d'addition avec des acides.

Les radicaux alkyle ou alcoxy désignent de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et notamment méthyle, éthyle, propyle, méthoxy, éthoxy.

Parmi les composés de formule (III), on peut citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl)1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl)N,N'-bis-(4'-amino 3'-méthylphényl)éthylènediamine.

Une forme de réalisation préférée de l'invention consiste à utiliser au moins une paraphénylènediamine éventuellement associée à une base dite "double". On utilisera plus particulièrement le 4-hydroxybenzimidazole associé à la p-phénylènediamine ou à la p-toluylène diamine et au N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl)1,3-diamino 2-propanol.

En plus du 4-hydroxy ou du 4-aminobenzimidazole ou de leurs dérivés, on peut utiliser conjointement d'autres coupleurs connus en eux-mêmes, tels que les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaacylaminophénols, les métaurédiphénols, les métacarbalcoxyaminophénols, les naphthols, les coupleurs possédant un groupement méthylène actif tel que les composés β-cétoniques, les pyrazolones ou encore les coupleurs de la famille des indoles décrits plus particulièrement dans les brevets suivants : FR-A-2.636.236, EP-A-428.442, EP-A-428.441, EP-A-496.653, EP-A-424.261, ainsi que le 4-hydroxyindole.

Les coupleurs particulièrement préférés sont choisis parmi le métaaminophénol, le 1,3-dihydroxy 4-chlorobenzène, le 1,3-dihydroxy benzène, l'α-naphthol, la 6-hydroxybenzomorpholine, le 1-méthyl 2-hydroxy 4-aminobenzène, le 1-méthyl 2-hydroxy 4-(2-hydroxyéthyl) aminobenzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthylbenzène, le 1-hydroxy 3,4-méthylènedioxybenzène, le 1-(β-hydroxyéthylamino)-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2-bromo 4,5-méthylènedioxyphénol, le 2-amino 5-acétamidophénol, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 7-aminoindole et le 4-hydroxyindole.

Il est également possible d'utiliser, conjointement avec les coupleurs de formule (I) et les p-phénylènediamines, des colorants directs bien connus dans l'état de la technique, notamment en vue de nuancer ou d'enrichir en reflets les colorations.

Ces colorants directs sont choisis en particulier parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques ou les dérivés nitrés de la série benzénique.

La composition tinctoriale pour fibres kératiniques, en particulier pour cheveux humains, qui constitue un autre objet de l'invention, est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la teinture des fibres kératiniques et cosmétiquement acceptable pour les cheveux, au moins un composé répondant à la formule (I) précitée, et au moins une p-phénylènediamine dans des proportions telles que le rapport p-phénylènediamine/coupleur de formule (I), soit égal ou supérieur à 1,2 et de préférence égal ou supérieur à 1,5.

Les p-phénylènediamines sont de préférence choisies parmi celles de formule (II) précitée, elles peuvent être associées à des bases doubles et la composition peut contenir d'autres coupleurs tels que définis ci-dessus et éventuellement des colorants directs.

Le coupleur de formule (I) est présent dans la composition dans des proportions suffisantes pour développer en milieu oxydant une coloration avec la p-phénylènediamine et de préférence comprise entre 0,008 et 3,5% en poids par rapport au poids total de la composition et en particulier comprise entre 0,05 et 2%.

La p-phénylènediamine est généralement présente dans des proportions comprises entre 0,01 et 10% en

poids par rapport au poids total de la composition et en particulier entre 0,05 et 4%.

La coloration des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains est effectuée par la mise en oeuvre du coupleur de formule (I) et d'une p-phénylène diamine en présence d'un agent oxydant. Cet agent oxydant peut être choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. Le peroxyde d'hydrogène étant particulièrement préféré.

Le pH de la composition appliquée sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux, a une valeur généralement comprise entre 3 et 11.

Ce pH peut être ajusté par l'utilisation d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus dans le domaine de la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent également contenir dans la forme de réalisation préférée, des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges.

Ces agents tensio-actifs sont présents dans les compositions conformes à l'invention dans des proportions généralement comprises entre 0,5 et 55% en poids et de préférence entre 2 et 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions peuvent également contenir des solvants organiques pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants, on peut citer à titre d'exemple, les alcools inférieurs en C_1-C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol; le glycérol; les glycols ou éthers de glycols, comme le 2-butoxyéthanol, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol et les produits analogues ou leurs mélanges.

Les solvants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 1 et 40% en poids, et en particulier entre 5 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents épaississants que l'on peut ajouter dans les compositions conformes à l'invention peuvent être choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, les dérivés de cellulose, les polymères d'acide acrylique, la gomme de xanthane, les sclérogucanes. On peut également utiliser des agents épaississants minéraux, tels que la bentonite.

Ces agents épaississants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5%, et en particulier entre 0,2 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents anti-oxydants qui peuvent être présents dans les compositions sont choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone et l'acide homogentisique.

Ces agents antioxydants sont présents dans la composition dans des proportions comprises entre 0,05 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions peuvent également contenir d'autres adjuvants cosmétiquement acceptables, tels que par exemple des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, etc.

Les compositions conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques et notamment des cheveux humains. Ces compositions peuvent être conditionnées en flacons aérosols en présence d'un agent propulseur.

Le procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, conforme à l'invention, consiste à appliquer sur les fibres kératiniques une composition préparée au moment de l'emploi et contenant au moins un coupleur de formule (I), au moins une p-phénylènediamine dans le rapport p-phénylènediamine/coupleur de formule (I) défini ci-dessus et au moins un agent oxydant dans une quantité suffisante pour pouvoir développer une coloration.

Selon un mode de réalisation particulier, on utilise une solution de peroxyde d'hydrogène dans une concentration de 5 à 40 volumes. Cette solution est additionnée à la composition tinctoriale et le mélange obtenu est appliqué sur les fibres kératiniques. On laisse poser pendant 5 à 40 minutes et de préférence 15 à 30 minutes, après quoi on rince les fibres, on les lave au shampoing, on les rince à nouveau et on les sèche.

Selon une autre forme de réalisation de l'invention, on applique séparément une composition (A) contenant dans un milieu cosmétiquement acceptable le coupleur de formule (I) et une p-phénylènediamine dans le rapport défini ci-dessus sur les fibres kératiniques, et après rinçage, une composition (B) renfermant l'agent oxydant.

Il est également possible, conformément à l'invention, d'appliquer séparément une composition contenant dans un milieu cosmétiquement acceptable une p-phénylènediamine, puis après rinçage, d'appliquer une composition renfermant le coupleur de formule (I) dans un milieu cosmétiquement acceptable, et dans une dernière étape, l'agent oxydant, la p-phénylènediamine et le coupleur étant appliqués dans des proportions telles que le rapport au niveau des fibres kératiniques entre la p-phénylènediamine et le coupleur de formule

(I), soit supérieur ou égal à 1,2, de préférence supérieur ou égal à 1,5.

Une autre forme de réalisation consiste à appliquer dans un premier temps un composé contenant une p-phénylènediamine, puis après rinçage, une composition (B) renfermant dans un milieu cosmétiquement acceptable, le coupleur de formule (I) et l'agent oxydant; la p-phénylènediamine et le coupleur de formule (I) étant mis en oeuvre dans les rapports définis ci-dessus.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES 1 à 5

On procède à la teinture des cheveux en appliquant sur des cheveux gris à 90% de blancs ou sur des cheveux décolorés, un mélange extemporané, poids pour poids, de la composition colorante (A) et de la composition oxydante (B) (28 g du mélange pour 3 g de cheveux).

On laisse agir ce mélange pendant 30 minutes, puis on rince les cheveux, on effectue un shampoing. Après séchage, les cheveux sont teints dans la nuance précisée au bas du tableau.

	en g	1	2	3	4	5
Composition colorante (A)						
4-hydroxybenzimidazole, HBr	0,6	0,86	0,75	1,32	1,16	
2,6-diméthylparaphénylène diamine, 2HCl	0,8					
Paratoluènediamine, 2HCl		1,14	1	1,58	1,74	
Support 1	X					
Support 2		X	X	X	X	
Eau qsp	100	100	100	100	100	
Rapport Base/Coupleur	1,33	1,32	1,34	1,2	1,5	
Composition oxydante (B)						
Solution d'eau oxygénée à 20 volumes						
Acide phosphorique qs pH	1-1,5	3	3	3	3	
Nuances obtenues :						
sur cheveux naturels gris à 90 % blancs	bleu intense	bleu	bleu	-	-	
sur cheveux décolorés	-	-	-	noir	noir	

SUPPORT DE COLORATION 1

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol à 78% de MA 5,7 g MA
- Acide oléique 3 g
- Amine oléique 2 OE, vendue sous la dénomination "ETHOMEEN O 12" par la Société AKZO 7 g
- Laurylamino succinate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55% de MA 3 g MA
- Alcool oléique 5 g
- Diéthanolamide d'acide oléique 12 g
- Propylèneglycol 3,5 g
- Alcool éthylique 7 g
- Dipropylèneglycol 0,5 g
- Monométhyl éther de propylèneglycol 9 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% de MA 0,46 g MA
- Acétate d'ammonium 0,8 g

- Antioxydant, séquestrant qs
- Monoéthanolamine qs pH=9,8

SUPPORT DE COLORATION 2

5

- Laurylsulfate d'ammonium à 30% de MA 6 g MA
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% de MA 0,35 g MA
- Ammoniaque en solution aqueuse à 20% de MA 2 g MA
- Séquestrant qs

10

EXEMPLE 6

- 4-aminobenzimidazole 1,16 g
- Paratoluylènediamine 1,74 g
- Laurylsulfate d'ammonium 20 g
- TRILON B 0,3 g
- Ammoniaque à 20% 10 g
- Bisulfite de sodium à 40% 1 g
- Eau qsp 100 g

20

Le rapport en poids base/coupleur est égal à 1,5.

Au moment de l'emploi, cette composition est mélangée à un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes et est appliquée sur des mèches de cheveux gris permanentées.

Après un temps de pose de 30 minutes suivi d'un rinçage, les cheveux sont teints en brun.

25

EXEMPLE 7

- Bromhydrate de 4-hydroxybenzimidazole 0,66 g
- Paratoluylènediamine 0,79 g
- Laurylsulfate d'ammonium 6 g
- Acide éthylènediamine tétracétique 0,3 g
- Ammoniaque à 20% 10 g
- Métabisulfite de sodium 0,35 g
- Eau qsp 100 g

35

Au moment de l'emploi, cette composition est mélangée poids pour poids avec une solution d'eau oxygénée à 20 volumes.

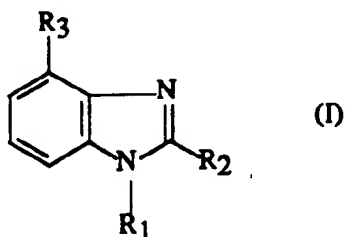
La composition résultante appliquée sur des cheveux gris à 90% de blancs, pendant 30 minutes, leur confère après rinçage et lavage une coloration gris foncé violette.

40

Revendications

1. Utilisation du 4-hydroxy- ou du 4-aminobenzimidazole ou de leurs dérivés, répondant à la formule (I) :

45



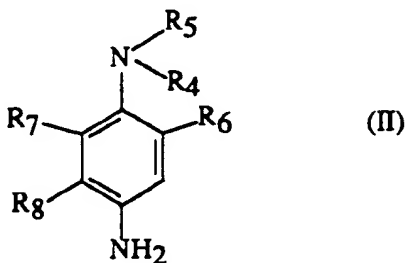
50

dans laquelle :

55

R₁ et R₂ représentent l'hydrogène ou alkyle; au moins un des substituants étant égal à l'hydrogène;
 R₃ désigne OH ou NH₂, à titre de coupleur pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, en présence d'un paraphénylènediamine, le rapport entre la paraphénylènediamine et le coupleur de formule (I) étant supérieur ou égal à 1,2.

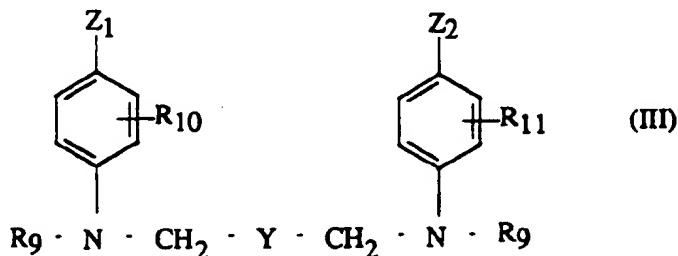
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la paraphénylènediamine est choisie parmi les composés répondant à la formule (II) :



15 dans laquelle :

R_6 , R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical carboxy; R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, carbamylalkyle, métylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, sulfoalkyle, uréidoalkyle, carbalcoxyaminoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle, phényle; ces groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien R_4 et R_5 forment, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino, sous réserve que R_6 ou R_7 représente un atome d'hydrogène lorsque R_4 et R_5 ne représentent pas un atome d'hydrogène, ainsi que les sels de ces composés.

- 25 3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'on associe le 4-hydroxybenzimidazole à la p-phénylène diamine ou à la p-tolylènediamine.
- 30 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'on utilise également d'autres précurseurs de colorants d'oxydation du type ortho choisis parmi les orthoaminophénols et les orthophénylènediamines, et du type para choisis parmi les bis-phénylalkylènediamines, les précurseurs hétérocycliques para.
- 35 5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les bases dites "doubles" de la famille des bis-phénylalkylènediamines sont choisies parmi les composés répondant à la formule (III) :



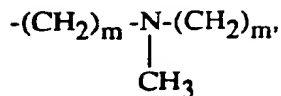
dans laquelle :

Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent des groupements hydroxyle ou NHR_{12} , où R_{12} désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur;

R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, représentent soit des atomes d'hydrogène, soit des atomes d'halogène, soit encore des groupements alkyle;

R_9 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, dont le reste amino peut être substitué;

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants : $-(CH_2)_n-$, $(CH_2)_m-O-$, $(CH_2)_m$.



5

-et $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CHOH-(CH}_2\text{)}_m$:

n étant un nombre entier compris entre 0 et 8 et m un nombre entier compris entre 0 et 4, cette base pouvant se présenter sous forme de ses sels d'addition avec des acides.

- 10 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'on associe le 4-hydroxybenzimidazole à la p-phénylènediamine ou à la p-tolylènediamine et au N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl)1,3-diamino 2-propanol.
- 15 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'on utilise également d'autres coupleurs en plus du 4-hydroxy- ou du 4-aminobenzimidazole ou de leurs dérivés, choisis parmi les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaacylaminophénols, les métauréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols, les naphthols, les coupleurs à groupement méthylène actif, les pyrazolones et les coupleurs de la famille des indoles.
- 20 8. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la teinture des fibres kératiniques, au moins un coupleur de formule (I) définie dans la revendication 1 et au moins une p-phénylènediamine, le rapport de la p-phénylènediamine/coupleur de formule (I) étant supérieur ou égal à 1,2 et de préférence supérieur ou égal à 1,5.
- 25 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que la p-phénylènediamine répond à la formule (II) définie dans la revendication 2.
- 10 10. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des coupleurs différents de ceux de formule (I) et/ou des colorants directs.
- 30 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée par le fait que le coupleur de formule (I) est présent dans des proportions comprises entre 0,008 et 3,5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 35 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisée par le fait que la p-phénylènediamine est présente dans la composition dans des proportions comprises entre 0,01 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition, le rapport p-phénylènediamine/coupleur de formule (I) étant égal ou supérieur à 1,2 et de préférence égal ou supérieur à 1,5.
- 40 13. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 8 à 12, mélangée au préalable avec un agent oxydant, dans des quantités suffisantes pour développer la coloration lors de l'application sur les fibres kératiniques.
- 45 14. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture le coupleur de formule (I) définie dans la revendication 1 et une p-phénylènediamine dans les proportions définies dans les revendications 11 et 12 et qu'après rinçage, on applique une composition (B) contenant l'agent oxydant, le rapport entre la p-phénylènediamine et le coupleur de formule (I) étant supérieur ou égal à 1,2.
- 50 15. Procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps, une composition (A) contenant une p-phénylène diamine dans un milieu approprié pour la teinture, et, après rinçage, on applique une composition (B) renfermant dans un milieu approprié pour la teinture, le coupleur de formule (I) définie dans la revendication 1 et l'agent oxydant, ledit coupleur étant présent dans des proportions telles que le rapport p-phénylènediamine/coupleur de formule (I) soit supérieur ou égal à 1,2.
- 55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 93 40 2807

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Inv.CLS)
X	DE-A-192 191 (L'OREAL) * le document en entier * ---	1-3,6, 8-13	A61K7/13
A	EP-A-0 004 368 (HENKEL KGAA) * le document en entier * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Inv.CLS)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16 Février 1994	Examineur Couckuyt, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie en principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EP-O FORM 1501 (01.93) (FRANCE)